

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation⁴ :

H01L 39/24

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 08333

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

8. September 1989 (08.09.89)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE89/00104

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1989 (23.02.89)

(31) Prioritätsaktenzeichen: P 38 06 175.9

(32) Prioritätsdatum: 26. Februar 1988 (26.02.88)

(33) Prioritätsland: DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Witelbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GUNZELMANN, Karl-Heinz [DE/DE]; Händelstr. 12, D-8500 Nürnberg (DE). EBERLEIN, Fritz [DE/DE]; Alleestr. 20, D-8534 Wilhelmsdorf (DE). HERKERT, Werner [DE/DE]; Wichernstr. 18, D-8520 Erlangen (DE). MÜLLER, Reiner [DE/PT]; Estrada das Piscinas Nr. 12, P-2000 Evora (PT).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR DEPOSITING LAYERS OF A HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING MATERIAL ON SUBSTRATES

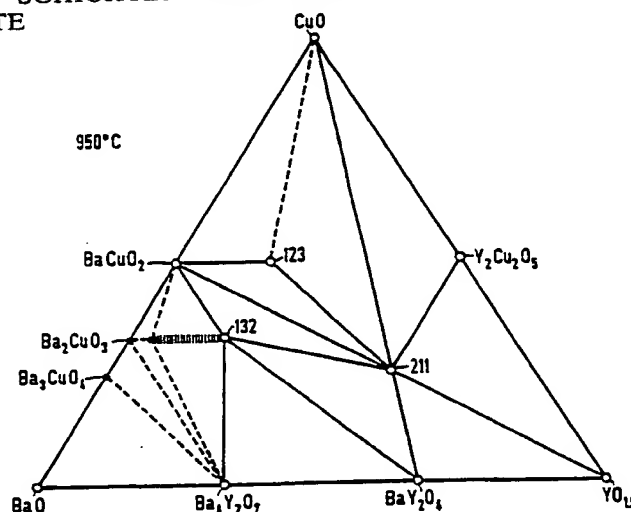
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON SCHICHTEN AUS HOCHTEMPERATUR-SUPRALEITENDEM MATERIAL AUF SUBSTRATE

(57) Abstract

Until now, high-temperature superconducting materials are deposited on workpieces by thermal spraying of a ceramic powder with superconducting properties as the starting material. According to the invention, the individual components are incorporated in the jet, in which, prior to impact with the substrate, the particles react to form the desired superconducting structure, the individual components may be incorporated in the jet as separate particles by means of a powder dosing device for each component. Alternatively, the individual components can be agglomerated into finely distributed particles in a separate preliminary operation and the agglomerated particles incorporated in the jet by means of a single powder dosing device.

(57) Zusammenfassung

Für das Aufbringen von HTSL-Material auf Werkstücke durch thermisches Spritzen wird bisher keramisches Pulver mit supraleitenden Eigenschaften als Ausgangsmaterial verwendet. Gemäß der Erfindung werden die Einzelkomponenten mit dem Spritzstrahl zugeführt und erfolgt im Spritzstrahl vor dem Auftreffen auf das Substrat eine Reaktion der Partikel mit Bildung der gewünschten supraleitfähigen Struktur. Dabei können die Einzelkomponenten als separate Partikel über je einen Pulverdosierer dem Spritzstrahl zugeführt werden. Alternativ können die Einzelkomponenten in einem separaten Verfahrensschritt vorab in feinsten Verteilung zu Partikeln agglomeriert werden und die agglomerierten Partikel über einen einzigen Pulverdosierer dem Spritzstrahl zugeführt werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 Verfahren zum Aufbringen von Schichten aus hochtemperatur-supraleitendem Material auf Substrate

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Aufbringen von Schichten aus hochtemperatur-supraleitendem Material (HTSL) auf Substrate, bei dem durch thermisches Spritzen von Pulver als Ausgangsmaterial auf das beliebig geformte Substrat eine geschlossene Deckschicht aufgebracht wird.

- 10 Zum Beschichten von Substraten mit Materialien, die als Pulver vorliegen, bieten sich unter anderem thermische Spritzverfahren an. Nach der Entdeckung der neuen, hochtemperatur-supraleitenden Materialien (HTSL), insbesondere auf der Basis der Vierstoffsyste~~m~~e Yttrium-Barium-Kupfer-Sauerstoff oder Lanthan-Strontium-Kupfer-Sauerstoff, sind auch bereits Vorschläge gemacht worden, diese als geschlossene Deckschichten der Dicke von $> 20 \mu\text{m}$ auf beliebige Substrate bzw. Werkstücke mit komplexen Oberflächen aufzuspritzen. Zum Aufspritzen sind als thermische Spritzverfahren das Plasmaspritzen oder auch das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (sog. Hypersonic-Verfahren) geeignet. Dabei geht es darum, solche geschlossene Schichten herzustellen, die sich bei der späteren bestimmungsgemäßen Verwendung der so erzeugten Bauteile nicht vom Substrat lösen und die insbesondere eine hinreichende Stromtragfähigkeit gewährleisten.

- 25 Bei den bisher bekannten Verfahren zur Erzeugung von HTSL-Dickschichten durch thermische Spritzverfahren wird durchweg ein bereits supraleitendes Pulver vorgegebener Zusammensetzung als Ausgangsmaterial verwendet. Dieses muß in einem Vorprozeß erzeugt werden, wozu mindestens ein Vorbrand notwendig ist. Üblicherweise werden die Ausgangsmaterialien durch mehrmaliges Ver-

- 1 dichten, Sintern und jeweils anschließendes Mahlen hergestellt, um ein möglichst homogenes Spritzpulver der gewünschten supra-
leitenden Struktur zu erhalten.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung der HTSL-Dickschichten durch thermisches Spritzen anzugeben.

- 10 Die Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Einzelkomponenten dem Spritzstrahl zugeführt werden und daß im Spritzstrahl vor dem Auftreffen auf dem Substrat eine Reaktion der Partikel mit Bildung der gewünschten supraleitfähigen Struktur erfolgt.

- 15 Durch obige Vorgehensweise ist ein Vorbrand zur Herstellung des Spritzpulvers mit der gewünschten Struktur überflüssig. Dabei können die Einzelkomponenten als separate Partikel über je einen Pulverdosierer dem Spritzstrahl zugeführt werden. Die Einzelkomponenten können aber auch alternativ in einem separaten Verfahrensschritt vorab in feinster Verteilung zu Partikeln agglomeriert werden und die agglomerierten Partikel über einen
20 einzigen Pulverdosierer dem Spritzstrahl zugeführt werden.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl beim Plasmaspritzen als auch beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen angewandt werden. Das Spritzen kann vorteilhaft unter Sauerstoffatmosphäre mit einstellbarem Sauerstoffpartialdruck erfolgen.

- 30 Speziell bei Realisierung des Verfahrens mit den bekannten 90 K-hochtemperatur-supraleitenden Materialien auf der Basis des Vierstoffsystemes Yttrium-Barium-Kupfer-Sauerstoff werden als Einzelkomponenten Pulver aus Yttriumoxid, Bariumperoxid und Kupferoxid verwendet, wobei im Spritzstrahl eine Temperatur zwischen 900 und 1000°C, vorzugsweise 950°C, vorgesehen ist, so daß sich im Spritzstrahl die supraleitende Gleichgewichtsphase
35

1 der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0 < x < 0,5$) bildet. Gegebenen-
falls kann statt Bariumperoxid auch Bariumcarbonat verwendet
werden.

5 Weiterhin kann das Verfahren auch mit den hochtemperatur-supra-
leitenden Materialien auf der Basis der Fünfstoffsysteme
Wismut-Strontium-Calcium-Kupfer-Sauerstoff oder Thallium-
Barium-Calcium-Kupfer-Sauerstoff realisiert werden, wobei ins-
besondere bei den Wismut-Supraleitern im Spritzstrahl zunächst
10 die 80 K-hochtemperatur-supraleitende Gleichgewichtsphase der
Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ und durch geeignete Wärme-
behandlung der Schicht die 110 K-hochtemperatur-supraleitende
Gleichgewichtsphase der Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$
gebildet werden kann. Zur Stabilisierung bzw. weiteren Erhöhung
15 der Sprungtemperatur kann gegebenenfalls das Wismut teilweise
durch Blei und/oder durch Antimon ersetzt werden.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich
aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen,
wobei auf die beiden Figuren der Zeichnung Bezug genommen wird.
20 Es zeigen

FIG 1 einen Ausschnitt aus einem Zustandsdiagramm zum System
Yttrium-Barium-Kupfer-Sauerstoff,
FIG 2 einen Ausschnitt aus einem Zustandsdiagramm zum System
25 Wismut-Strontium-Calcium-Kupfer-Sauerstoff.

Keramische Supraleiter auf der Basis von Yttrium-Barium-Kupfer-
Sauerstoff haben eine Sprungtemperatur T_c im Bereich von etwa
90 K und können deshalb mit flüssigem Stickstoff gekühlt wer-
30 den. Dabei ist aber nur eine Phase mit der Zusammensetzung
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ supraleitend. Bisher wurden daher als Ausgangsma-
terial für das thermische Spritzen jeweils Pulver dieser Zusam-
mensetzung hergestellt, was zur Gewährleistung eines homogenen
Pulvers erst durch mehrmaliges Pressen, Sintern und Mahlen der

- 1 Ausgangskomponenten erreicht wird und daher recht aufwendig ist.

Das Diagramm gemäß Fig. 1, das in Advanced Ceramic Materials, Vol. 2, No. 3B Special Issue (1987), p. 295-302 im einzelnen beschrieben ist, stellt einen Ausschnitt aus dem Vierstoffsystem Yttrium-Barium-Kupfer-Sauerstoff in der Projektion als Pseudo-Dreistoffsystem Y_2O_3 -BaO-CuO anhand eines isothermen Schnittes bei 950°C dar. Der Punkt 123 kennzeichnet die supra-

5 leitende Phase der Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Die Eckpunkte des Pseudo-Dreistoffsystems werden durch $YO_{1,5}$, CuO und BaO gebildet. Wenn man entsprechend diesen Ausgangskomponenten die stabilen Phasen Yttriumoxid (Y_2O_3), Kupferoxid (CuO) und Barium-

10 peroxid (BaO_2) verwendet und dem Spritzstrahl für das thermische Spritzen in geeignetem Mischungsverhältnis zuführt, läßt sich aus den Ausgangskomponenten im Spritzstrahl die supralei-

15 tende Phase bilden. Dafür muß bei der vorgegebenen Temperatur gearbeitet werden, die beim thermischen Spritzen zwischen 900 und 1000°C eingehalten werden kann.

Demgegenüber existieren bei den keramischen Supraleitern auf der Basis von Wismut-Strontium-Calcium-Kupfer-Sauerstoff mehrere supraleitende Gleichgewichtsphasen, von denen eine als sog. Zweischichter eine Sprungtemperatur T_c im Bereich von 80 K und eine andere als sog. Dreischichter eine Sprungtemperatur im Bereich von 110 K hat. Die supraleitenden Phasen haben dabei die

20 Zusammensetzungen $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ (Zweischichter) bzw. $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Dreischichter). In der Praxis ist man dabei bemüht, ein phasenreines Material des Dreischichters herzustellen, was sich als schwierig erwiesen hat.

30 Das Diagramm gemäß FIG 2 ist kürzlich bekannt geworden und stellt einen Ausschnitt aus dem Fünfstoffsystem Wismut-Strontium-Calcium-Kupfer-Sauerstoff als Pseudo-Vierstoffsystem Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO dar. Die Eckpunkte des Pseudo-Vierstoffsystems

1 werden durch $\text{BiO}_{1,5}$, SrO , CaO und CuO gebildet. Wenn man ent-
sprechend diesen Ausgangskomponenten die stabilen Phasen
Wismutoxid (Bi_2O_3), Strontiumoxid (SrO), Calciumoxid (CaO)
und Kupferoxid (CuO) verwendet und dem Spritzstrahl für das
thermische Spritzen in geeignetem Mischungsverhältnis zuführt,
5 läßt sich aus den Ausgangskomponenten im Spritzstrahl zunächst
die supraleitende Phase des Zweischichters bilden. Dabei muß
wiederum bei einer geeigneten Temperatur gearbeitet werden, die
bei Wismut-Supraleitern geringer ist als bei Yttrium-Supralei-
tern. Durch Auslagern der Spritzschicht bei bestimmter Tempe-
10 ratur läßt sich diese Phase weitgehend in die Phase des Drei-
schichters umwandeln.

Gegebenenfalls kann das Wismut teilweise durch Blei und Antimon
ersetzt werden. Es hat sich gezeigt, daß dadurch die Phase mit
15 der höheren Sprungtemperatur stabilisiert werden kann und die
Sprungtemperatur noch weiter erhöht wird.

Aus den bekannten hochtemperatur-supraleitenden Materialien
sollen mittels thermischen Spritzens Schichten $< 20 \mu\text{m}$ auf be-
20 liebige geformte Substrate, beispielsweise auf Rohre, aufge-
bracht werden. Statt der supraleitenden Ausgangsmaterialien
werden Einzelkomponenten verwendet. Für obigen Zweck wird eine
vorhandene Anlage zum thermischen Spritzen mit mehreren Pul-
verdosierern komplettiert. Dabei ist es wichtig, daß das Ge-
25 wichtsverhältnis der Einzelpulver genau gesteuert werden kann.

Das thermische Spritzen kann als Plasmaspritzen oder auch als
Hochgeschwindigkeitsflammspritzen erfolgen. Es ist möglich, das
Spritzen zusätzlich unter Sauerstoffatmosphäre vorgegebenen
30 Sauerstoffpartialdruckes durchzuführen, um einer Sauerstoffver-
armung und der dann notwendigen nachträglichen Sauerstoff-
glühbehandlung zur Regenerierung der supraleitenden Eigenschaf-
ten entgegenzuwirken.

1 Gemäß weiteren Ausführungsbeispielen werden vor dem Spritzen
entweder Yttriumoxid, Kupferoxid und Bariumperoxid oder Wismut-
oxid, Strontiumoxid, Calciumoxid und Kupferoxid fein gemahlen
und die Einzelkomponenten in feinsten Verteilung agglomeriert.
5 Dazu können bekannte Agglomerations- bzw. Granulationsverfahren
angewandt werden. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß das
Agglomerat, bei dem im einzelnen Partikel jeweils die geforder-
te Zusammensetzung, aber noch keine supraleitenden Eigenschaf-
ten vorliegen, über einen einzigen Pulverdosiierer dem Spritz-
strahl zugeführt werden können. Auch in diesem Fall läßt sich
10 eine HTSL-Spritzschicht der gewünschten Struktur erzeugen.

Statt Bariumperoxid oder Calciumoxid bei oben angegebenen Bei-
spielen läßt sich auch Bariumcarbonat oder Calciumcarbonat
verwenden, sofern das diesbezügliche Zustandsdiagramm und die
15 entsprechenden Temperaturbedingungen berücksichtigt werden.

Neben den Einzeloxiden oder Mischoxiden kann insbesondere auch
mit Vorlegierungen gearbeitet werden, falls das thermische
Spritzen unter Sauerstoffatmosphäre und damit der Spritz-
20 bzw. Umwandlungsvorgang unmittelbar reaktiv abläuft. Entschei-
dend ist dabei, daß vor oder zumindest beim Auftreffen der
Partikel des Spritzstrahles auf dem Substrat die Reaktion
mit Bildung der gewünschten supraleitfähigen Struktur erfolgt
ist.

25

30

35

1 Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Schichten aus hochtemperatur-
supraleitendem Material (HTSL) auf Substrate, bei dem durch
thermisches Spritzen von Pulver als Ausgangsmaterial auf das
5 beliebig geformte Substrat eine geschlossene Deckschicht aufge-
bracht wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Einzelkomponenten dem Spritzstrahl zugeführt werden und
im Spritzstrahl vor dem Auftreffen auf das Substrat eine Reak-
tion der Partikel mit Bildung der gewünschten supraleitfähigen
10 Struktur erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Einzelkomponenten als separate Par-
tikel über je einen Pulverdosiierer dem Spritzstrahl zugeführt
15 werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß die Einzelkomponenten vorab in feinsten
Verteilung zu Partikeln agglomeriert und die agglomerierten
20 Partikel über einen einzigen Pulverdosiierer dem Spritzstrahl
zugeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß ein Plasmaspritzverfahren angewandt
25 wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß ein Hochgeschwindigkeitsflammspritzver-
fahren (sog. Hypersonic-Verfahren) angewandt wird.

30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Spritzen
unter Sauerstoffatmosphäre mit einstellbarem Sauerstoffpartial-
druck erfolgt.

35

- 1 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das hochtemperatur-supra-
leitende (HTSL-)Material auf Basis des Vierstoffsystems Yttrium-
Barium-Kupfer-Sauerstoff gebildet ist, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , daß als Einzelkomponenten Pulver
5 aus Yttriumoxid (Y_2O_3), Kupferoxid (CuO) und Bariumperoxid
(BaO_2) verwendet werden und daß im Spritzstrahl eine Temperatur
zwischen 900 und 1000°C, vorzugsweise bei ca. 950°C, gewählt
wird, so daß sich die supraleitende Gleichgewichtsphase der
Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ bildet.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß statt Bariumperoxid (BaO_2) Bariumcarbo-
nat ($BaCO_3$) verwendet wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das hochtemperatur-supra-
leitende (HTSL-) Material auf Basis des Fünfstoffsystems Wis-
mut-Strontium-Calcium-Kupfer-Sauerstoff gebildet ist, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Einzelkompo-
nenten Pulver aus Wismutoxid (Bi_2O_3), Strontiumoxid (SrO),
Calciumoxid (CaO) und Kupferoxid (CuO) verwendet werden und
20 die Temperatur im Spritzstrahl so gewählt wird, daß sich die
supraleitende Gleichgewichtsphase der Zusammensetzung
 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ bildet.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß durch geeignete Wärmebehandlung der Schicht
die supraleitende Gleichgewichtsphase $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ gebil-
det wird.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 9, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß dem Spritzstrahl zusätzlich Blei (Pb)
und/oder Antimon (Sb) hinzugefügt wird.

1 12. Verfahren nach Anspruch 7 oder 9, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß die Einzelkomponenten Misch-
oxide bilden.

5 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß einzelne metalli-
sche Bestandteile Legierungen bilden.

10

15

20

25

30

35

1/2

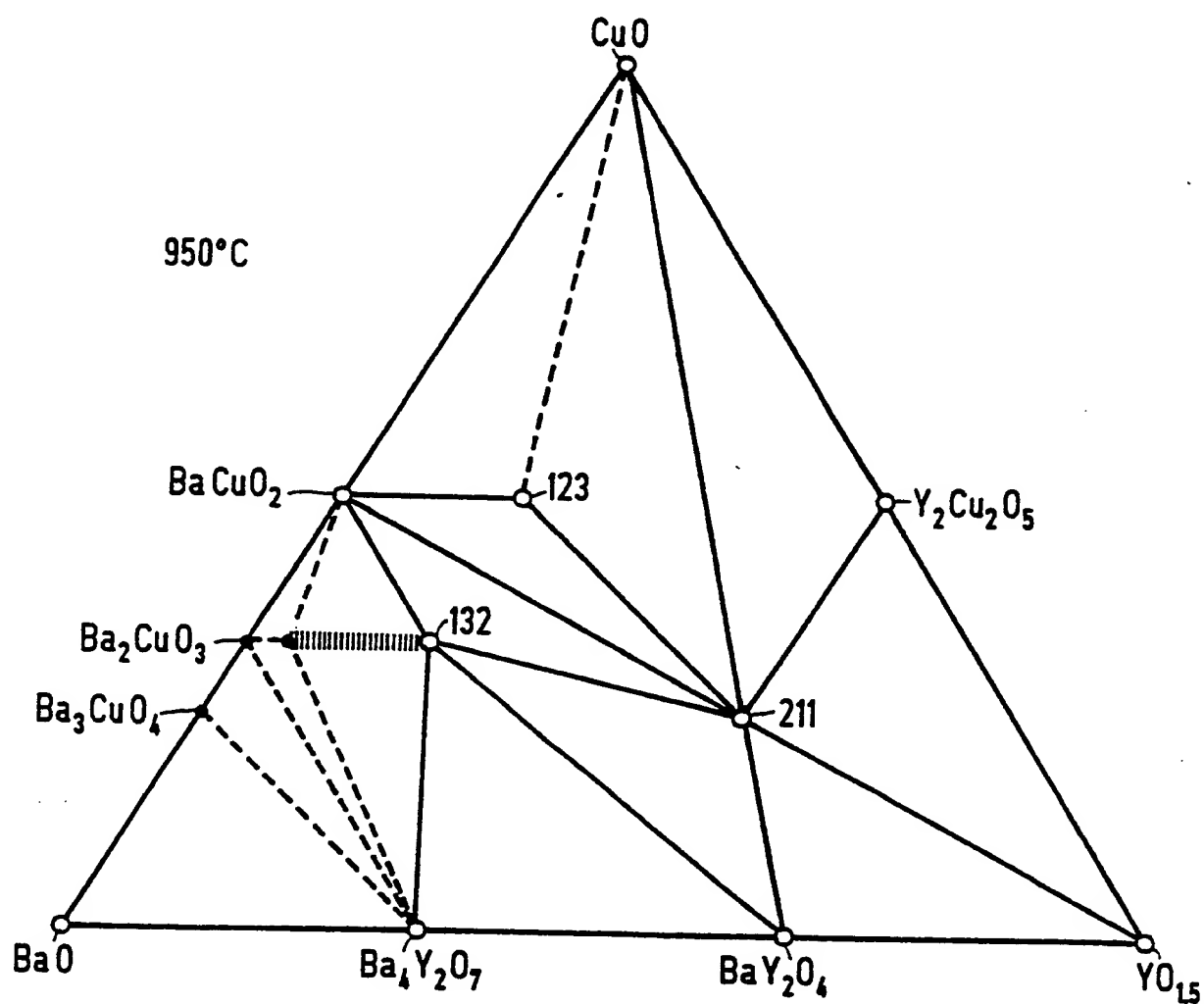


FIG 1

2/2

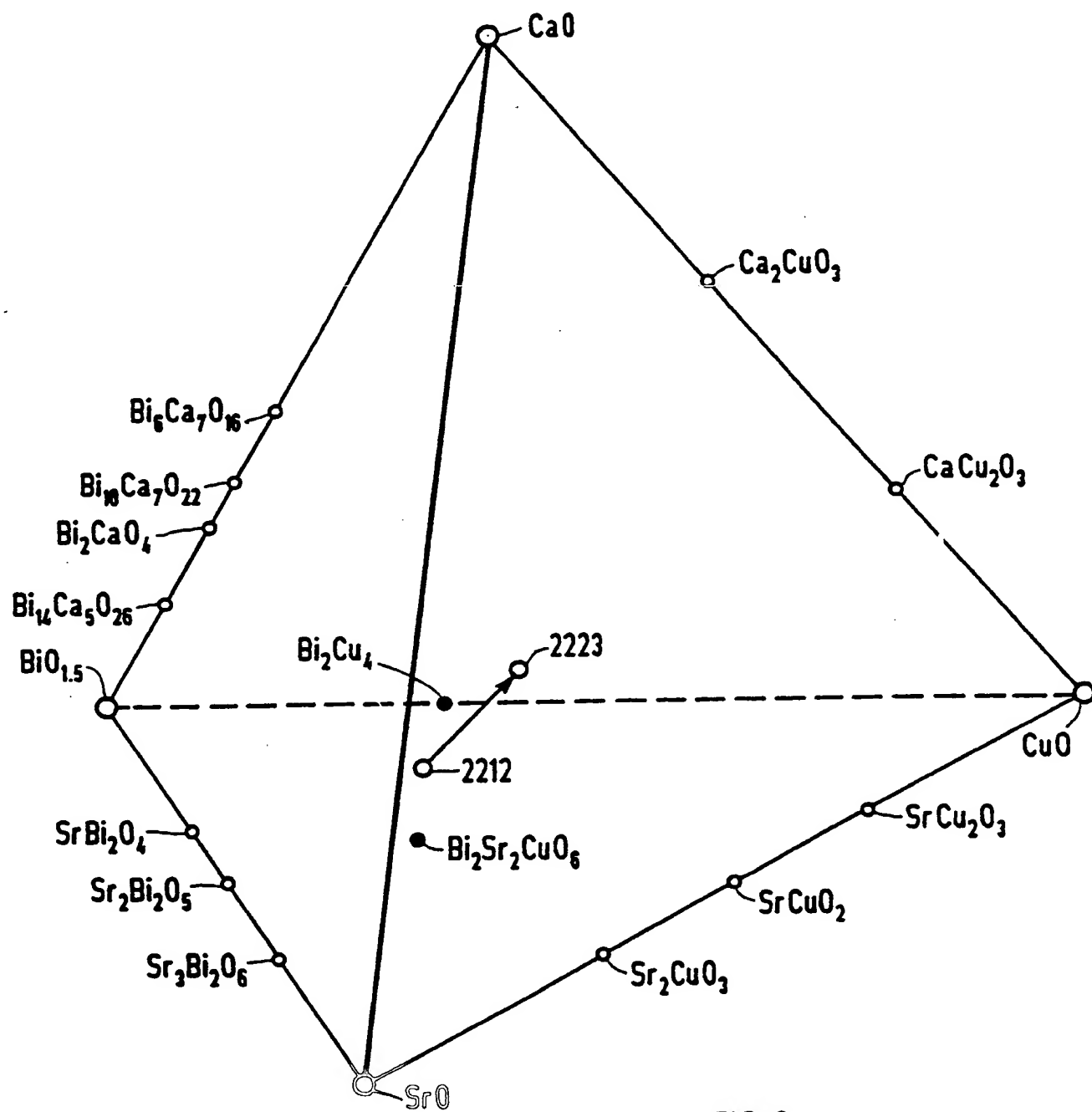


FIG 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 89/00104

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.⁴ H01L 39/24

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.⁴

H01L 39

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	New Scientist, Nr. 1595, January 1988 (London GB), " Breakthrough in thin- film superconductors", page 42 see page 42, in the whole article --	1,4-8
P,X	EP, A, 0288711 (IBM) 2 November 1988 see page 3, lines 40-47; page 4, lines 38-47; page 5, lines 6-18, 43-48; page 6, lines 9-17; page 9, claims 1,7,15; page 10, claim 21 -----	1-8,12-13

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

13 April 1989 (13.04.89)

Date of Mailing of this International Search Report

02 May 1989 (02.05.89)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

DE 8900104
SA 26919

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the summary of the invention. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/04/89

The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/04/89
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

**Patent document
cited in search report**

Publication date

Patent family member(s)

Publication date

EP-A- 0288711

02-11-88

JP-A- 63274032

11-11-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 89/00104

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4 H 01 L 39/24											
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; padding-right: 50px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">H 01 L 39</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding: 5px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	H 01 L 39					
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole										
Int. Cl. 4	H 01 L 39										
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">New Scientist, Nr. 1595, Januar 1988, (London GB), "Breakthrough in thin-film superconductors", Seite 42 siehe Seite 42, den ganzen Artikel</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 4-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">P, X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A, 0288711 (IBM) 2. November 1988 siehe Seite 3, Zeilen 40-47; Seite 4, Zeilen 38-47; Seite 5, Zeilen 6-18, 43-48; Seite 6, Zeilen 9-17; Seite 9, Ansprüche 1, 7, 15; Seite 10, Anspruch 21 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8, 12-13</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	A	New Scientist, Nr. 1595, Januar 1988, (London GB), "Breakthrough in thin-film superconductors", Seite 42 siehe Seite 42, den ganzen Artikel	1, 4-8	P, X	EP, A, 0288711 (IBM) 2. November 1988 siehe Seite 3, Zeilen 40-47; Seite 4, Zeilen 38-47; Seite 5, Zeilen 6-18, 43-48; Seite 6, Zeilen 9-17; Seite 9, Ansprüche 1, 7, 15; Seite 10, Anspruch 21 -----	1-8, 12-13
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³									
A	New Scientist, Nr. 1595, Januar 1988, (London GB), "Breakthrough in thin-film superconductors", Seite 42 siehe Seite 42, den ganzen Artikel	1, 4-8									
P, X	EP, A, 0288711 (IBM) 2. November 1988 siehe Seite 3, Zeilen 40-47; Seite 4, Zeilen 38-47; Seite 5, Zeilen 6-18, 43-48; Seite 6, Zeilen 9-17; Seite 9, Ansprüche 1, 7, 15; Seite 10, Anspruch 21 -----	1-8, 12-13									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>											
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">13. April 1989</td> <td style="padding: 5px; text-align: center;">0 2 MAY 1989</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchenbehörde</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; text-align: center;">Europäisches Patentamt</td> <td style="padding: 5px;">M. VAN MOL </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	13. April 1989	0 2 MAY 1989	Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	Europäisches Patentamt	M. VAN MOL	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts										
13. April 1989	0 2 MAY 1989										
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten										
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL										

DE 8900104
SA 26919

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 26/04/89
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0288711	02-11-88	JP-A- 63274032	11-11-88

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

